

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 12 日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/250135 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/36 (2006.01) **H01M 4/58** (2010.01)
H01M 4/52 (2010.01) **H01M 4/131** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/098257

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 5 日 (05.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 李爱霞 (LI, Aixia); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6

号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所 (特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社12层1215-1218室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: MODIFIED HIGH-NICKEL TERNARY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND BATTERY

(54) 发明名称: 一种改性高镍三元正极材料及其制备方法与电池

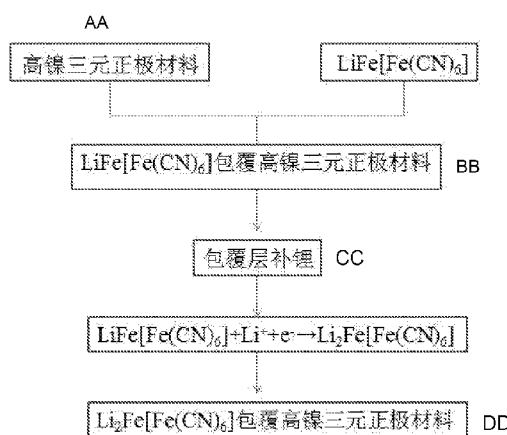


图 1

AA High-nickel ternary positive electrode material
BB LiFe[Fe(CN)₆]-coated high-nickel ternary positive electrode material
CC Coating layer lithium replenishment
DD Li₂Fe[Fe(CN)₆]-coated high-nickel ternary positive electrode material

(57) Abstract: The present disclosure belongs to the technical field of batteries. Disclosed are a modified high-nickel ternary positive electrode material and a preparation method therefor, and a battery. The modified high-nickel ternary positive electrode material is obtained by coating a high-nickel ternary positive electrode material with a lithium-free or lithium-poor Prussian blue material, and performing lithium replenishment on the coating layer in an electrolyte solution. The modified high-nickel ternary positive electrode material has a low surface residual alkali content and a relatively high specific capacity. The preparation method for the modified high-nickel ternary positive electrode material is simple, is easy to operate, and can be industrially promoted. The battery comprising the modified high-nickel ternary positive electrode material is enabled to have relatively high electrochemical performance.

(57) 摘要: 本文公开了一种改性高镍三元正极材料及其制备方法与电池, 属于电池技术领域。该改性高镍三元正极材料由无锂或贫锂的普鲁士蓝材料对高镍三元正极材料进行包覆后, 于电解液中再对包覆层进行补锂处理而得。该改性高镍三元正极材料的表面残碱含量低, 克容量较高。该改性高镍三元正极材料的制备方法简单, 易操作, 可工业化推广。含有上述改性高镍三元正极材料的电池能够具有较高的电化学性能。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种改性高镍三元正极材料及其制备方法与电池

技术领域

本公开涉及电池技术领域，具体而言，涉及一种改性高镍三元正极材料及其制备方法与电池。

背景技术

三元正极材料按照其组成元素镍、钴、锰的不同比例，可分为 111 型、523 型、622 型以及 811 型等，随着镍含量的增高，材料容量也随之提升，但高镍三元正极材料表面存在的残碱，使其在制备过程中表现出强碱性和强吸潮性，不仅导致浆料制备过程困难，而且还会加速电解液的分解。

表面包覆是改善高镍正极材料性能的一种有效手段，现有的表面包覆方法虽能降低材料表面的残碱含量，但同时又会引起材料克容量的降低。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的之一包括提供一种改性高镍三元正极材料，该改性高镍三元正极材料的表面残碱含量较低，且能够保持较高的克容量。

本公开的目的之二包括提供一种上述改性高镍三元正极材料的制备方法。

本公开的目的之三包括提供一种含有上述改性高镍三元正极材料的电池。

本公开可这样实现：

第一方面，本公开提供一种改性高镍三元正极材料，改性高镍三元正极材料由无锂或贫锂的普鲁士蓝材料对高镍三元正极材料进行包覆后，于电解液中再对包覆层进行补锂处理而得。

在可选的实施方式中，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分子式为 $\text{Li}_x\text{M}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ ， $x \leq 1$ ， $1 \leq y \leq 3$ ， $1 \leq z \leq 2$ ，M 为过渡金属。

在可选的实施方式中，M 包括 Ni、Co 或 Mn。

在可选的实施方式中，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包括 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 和 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 中的至少一种。

在可选的实施方式中，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的质量为高镍三元正极材料的 5%-10%。

第二方面，本公开提供如前述实施方式任一项的改性高镍三元正极材料的制备方法，包括以下步骤：将无锂或贫锂的普鲁士蓝材料对高镍三元正极材料的表面进行包覆，得到无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层；对无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层进行补锂处理，得到富锂普鲁士蓝材料包覆层。

在可选的实施方式中，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的制备包括：将无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分散液通过喷雾包覆方式包覆于高镍三元正极材料的表面，干燥。

在可选的实施方式中，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分散液中含有分散溶剂以及无锂或贫锂的普鲁士蓝材料；

分散溶剂的沸点为 50°C - 150°C 。

在可选的实施方式中，喷雾包覆的时间为 0.5h-1.5h。

在可选的实施方式中，干燥温度为 100°C - 200°C ，和/或，干燥时间为 3h-5h。

在可选的实施方式中，补锂处理采用电化学补锂方式进行。

在可选的实施方式中，补锂处理包括：将具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料制成极片，再将极片与含锂金属材料在隔膜隔开的条件下，于电解液中进行电化学反应。

在可选的实施方式中，极片的制备包括：将具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料与导电剂、粘结剂以及溶剂制成浆料，将浆料涂覆于集流体上，干燥。

在可选的实施方式中，极片的制备条件包括以下特征中的至少一种：

特征一：具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料与导电剂、粘结剂以及溶剂的质量比为 90-95:2-8:2-8:40-50；

特征二：导电剂包括乙炔黑、炭黑、碳纳米管、科琴黑和碳纤维中的至少一种；

特征三：粘结剂包括聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯中的至少一种；

特征四：溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基亚砷和四氢呋喃中的至少一种；

特征五：集流体包括铝箔、铜箔、钛网、钛片、碳布和碳纸中的至少一种；

特征六：干燥温度为 60℃-80℃；

特征七：干燥时间为 3h-12h。

在可选的实施方式中，电解液包括锂盐电解质和非水溶剂。

在可选的实施方式中，锂盐电解质包括六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、氯化锂、溴化锂和氯铝酸锂中的至少一种。

在可选的实施方式中，非水溶剂包括链状酸酯、环状酸酯、链状醚和环状醚中的至少一种。

在可选的实施方式中，非水溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、二氧甲基甲烷和四氢呋喃中的至少一种。

在可选的实施方式中，电解液中，锂盐电解质的浓度为 1mol/L-5mol/L。

在可选的实施方式中，隔膜包括聚乙烯隔膜或聚丙烯隔膜。

在可选的实施方式中，补锂处理过程中的电压为 0.3V-1V。

在可选的实施方式中，高镍三元正极材料的制备包括：将高镍三元正极材料前驱体与锂源的混合物进行烧结。

在可选的实施方式中，高镍三元正极材料的制备条件包括以下特征中的至少一种：

特征一：高镍三元正极材料前驱体的分子式为 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ ， $a+b+c=1$ ， $0.8 \leq a < 1$ ， $0 < b \leq 0.1$ ， $0 < c \leq 0.1$ ；

特征二：锂源为氢氧化锂；

特征三：锂源中锂元素与高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔比为

1.01:1-1.05:1;

特征四：烧结于氧气气氛下进行；

特征五：烧结温度为 650℃-1200℃；

特征六：烧结时间为 5h-12h。

在可选的实施方式中，高镍三元正极材料前驱体的制备包括：将含镍、钴、锰的混合金属可溶性盐溶液与络合剂以及沉淀剂进行共沉淀反应。

在可选的实施方式中，高镍三元正极材料前驱体的制备条件包括以下特征中的至少一种：

特征一：混合金属可溶性盐溶液包括混合金属的氯化盐溶液、混合金属的硫酸盐溶液、混合金属的硝酸盐溶液、混合金属的醋酸盐溶液或混合金属的草酸盐溶液；

特征二：混合金属可溶性盐溶液中金属离子的总浓度为 1mol/L-3mol/L；

特征三：络合剂包括氨水；

特征四：沉淀剂包括强碱溶液；

特征五：共沉淀反应在 pH 值为 11-13 的条件下进行；

特征六：共沉淀反应的温度为 40℃-60℃；

特征七：共沉淀反应的时间为 2h-5h；

特征八：共沉淀反应于保护气氛条件下进行。

在可选的实施方式中，强碱溶液包括氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液中的至少一种。

在可选的实施方式中，强碱溶液中强碱的浓度为 3mol/L-8mol/L。

第三方面，本公开提供一种电池，其含有前述实施方式任一项的改性高镍三元正极材料。

本公开的有益效果包括：

本公开中的改性高镍三元正极材料由无锂或贫锂的普鲁士蓝材料对高镍三元正极材料进行包覆后，于电解液中再对包覆层进行补锂处理而得。通过先

包覆无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层，该包覆层具有疏水性，能够隔绝空气中的水分，避免高镍三元正极材料表面的 Li_2O 与水接触后转化成 LiOH 或 Li_2CO_3 ，从而有利于降低材料的表面残碱含量；随后再在电解液中对该疏水性的包覆层进行补锂处理，此时包覆层不会与空气中的水分接触，补锂后能够使该包覆层呈富锂态并具有一定的亲水性，从而能够使材料具有较高的克容量。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 为本公开实施例 1 中改性高镍三元正极材料的制备流程图；

图 2 为本公开实施例 2 中改性高镍三元正极材料的制备流程图；

图 3 为本公开实施例 3 中改性高镍三元正极材料的制备流程图；

图 4 为本公开实施例 4 中改性高镍三元正极材料的制备流程图。

具体实施方式

为使本公开实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本公开实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

下面对本公开提供的改性高镍三元正极材料及其制备方法与电池进行具体说明。

本公开提出一种改性高镍三元正极材料，该改性高镍三元正极材料由无锂或贫锂的普鲁士蓝材料对高镍三元正极材料进行包覆后，于电解液中再对包覆层进行补锂处理而得。

也即，该改性高镍三元正极材料的制备方法包括：将无锂或贫锂的普鲁士

蓝材料对高镍三元正极材料的表面进行包覆，得到无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层；于电解液中对无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层进行补锂处理，得到富锂普鲁士蓝材料包覆层。

通过采用无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆高镍三元正极，由于无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的吸湿性远低于高镍正极材料，能够避免小颗粒的高镍正极材料与空气接触吸水团聚，避免实际生产工艺中出现过筛困难及堵料等现象。

此外，采用无锂或贫锂的普鲁士蓝材料作为疏水物质包覆高镍三元正极材料，可隔绝空气中的水分，使得高镍三元正极材料表面的 Li_2O 不能转化为 LiOH 或 Li_2CO_3 ，有效降低了高镍三元正极材料的表面残碱含量。进一步地，通过在电解液中对无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层进行补锂处理，此时包覆层不会与空气中的水分接触，补锂后能够使包覆层由贫锂或无锂状态转变为富锂状态并具有亲水性，在有效维持材料的克容量的同时也不会阻止锂离子在循环过程中脱出。并且，富锂普鲁士蓝材料包覆层在循环过程中脱锂后，产生的锂空位能够容纳结晶水，防止其与电解液反应。

本公开中，高镍三元正极材料可直接购买得到，也可自行制备。

当自行制备高镍三元正极材料时，可将高镍三元正极材料前驱体与锂源的混合物进行烧结，从而得到所需的高镍三元正极材料。

作为参考地，高镍三元正极材料前驱体的分子式为 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ ， $a+b+c=1$ ， $0.8 \leq a < 1$ ， $0 < b \leq 0.1$ ， $0 < c \leq 0.1$ 。

在一些实施方式中，高镍三元正极材料前驱体可以为 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.07}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.04}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 。在其它实施方式中，高镍三元正极材料也可以为满足上述分子式的其它任意高镍三元正极材料。

在本公开中，高镍三元正极材料前驱体可直接购买得到，也可自行制备得到。

在一些实施方式中,高镍三元正极材料前驱体的制备方法可参照:将含镍、钴、锰的混合金属可溶性盐溶液与络合剂以及沉淀剂进行共沉淀反应。

其中,混合金属可溶性盐溶液例如可包括混合金属的氯化盐溶液、混合金属的硫酸盐溶液、混合金属的硝酸盐溶液、混合金属的醋酸盐溶液或混合金属的草酸盐溶液等,此外,也可采用混合金属的其它可溶性盐溶液的形式。

混合金属可溶性盐溶液中金属离子的总浓度可以为 1mol/L-3mol/L,如 1 mol/L、1.5 mol/L、2mol/L、2.5mol/L 或 3mol/L 等,也可以为 1mol/L-3mol/L 范围内的其它任意值。

络合剂例如可为氨水。氨水的质量浓度可以为 20%-30%,如 20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%或 30%等,也可以为 20%-30% 范围内的其它任意值。

沉淀剂例如可以为强碱溶液。强碱溶液中强碱的浓度可以为 3mol/L-8mol/L,如 3mol/L、3.5mol/L、4mol/L、4.5mol/L、5mol/L、5.5mol/L、6mol/L、6.5mol/L、7mol/L、7.5mol/L 或 8mol/L 等,也可以为 3mol/L-8mol/L 范围内的其它任意值。示例性地,强碱溶液例如可包括氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液中的至少一种。通过调节强碱溶液的用量以使反应体系的 pH 值在预设范围 (pH=11-13)。

共沉淀反应可在 pH 值为 11-13 的条件下进行。示例性地,共沉淀反应对应的 pH 值可以为 11、11.2、11.5、11.8、12、12.2、12.5、12.8 或 13 等,也可以为 11-13 范围内的其它任意值。

共沉淀反应的温度可以为 40℃-60℃,如 40℃、45℃、50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃、56℃、57℃、58℃、59℃或 60℃等,也可以为 40℃-60℃ 范围内的其它任意值。

共沉淀反应的时间可以为 2h-5h,如 2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h 或 5h 等,也可以为 2h-5h 范围内的其它任意值。

共沉淀反应于保护气氛(如氮气气氛或惰性气体气氛)条件下进行,以避

免金属元素被氧化。

本公开中，用于制备高镍三元正极材料的锂源为氢氧化锂。

锂源中锂元素与高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔比可以为 1.01:1-1.05:1，如 1.01:1、1.02:1、1.03:1、1.04:1 或 1.05:1 等，也可以为 1.01:1-1.05:1 范围内的其它任意值。

烧结于氧气气氛下进行。

烧结温度可以为 650℃-1200℃，如 650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃、1050℃或 1200℃等，也可以为 650℃-1200℃范围内的其它任意值。

烧结时间可以为 5h-12h，如 5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h、9.5h、10h、10.5h、11h、11.5h 或 12h 等，也可以为 5h-12h 范围内的其它任意值。

本公开中，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的制备可参照：将无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分散液通过喷雾包覆方式包覆于高镍三元正极材料的表面，干燥。

无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分散液中含有分散溶剂以及无锂或贫锂的普鲁士蓝材料。

其中，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分子式为 $\text{Li}_x\text{M}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ ， $x \leq 1$ ， $1 \leq y \leq 3$ ， $1 \leq z \leq 2$ ，M 为过渡金属。

在一些实施方式中，M 可以包括 Ni、Co 或 Mn。示例性地，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料例如可包括 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 和 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 中的至少一种。

作为参考地，无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的质量可以为高镍三元正极材料的 5%-10%，如 5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5% 或 10%等，也可以为 5%-10%范围内的其它任意值。

分散溶剂的沸点为 50℃-150℃，示例性地，分散溶剂可以为乙醇、异丙醇

或环己烷等。

无锂或贫锂的普鲁士蓝材料以及分散溶剂的质量比可以为 5:100-25:100，如 5:100、10:100、15:100、20:100 或 25:100 等，也可以为 5:100-25:100 范围内的其它任意值。

喷雾包覆的时间可以为 0.5h-1.5h，如 0.5h、0.8 h、1 h、1.2 h 或 1.5 h 等，也可以为 0.5h-1.5h 范围内的其它任意值。

无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层制备过程中的干燥温度可以为 100℃-200℃，如 100℃、120℃、150℃、180℃或 200℃等，也可以为 100℃-200℃范围内的其它任意值。干燥时间可以为 3h-5h，如 3h、3.5h、4h、4.5h 或 5h 等，也可以为 3h-5h 范围内的其它任意值。

本公开中，当普鲁士蓝材料中不含 Li 时，相应的材料为无锂状态，亲水性较差，通过补锂处理，能够使其转变为富锂状态，提高其亲水性能。当未进行补锂处理前的普鲁士蓝材料中含 Li 时，相应的材料为贫锂状态，通过补锂处理，同样能提高其含锂量，提高其亲水性能。

需强调的是，本公开中“富锂”是以补锂处理前普鲁士蓝材料的锂含量为比较基础，通过补锂处理，相应的普鲁士蓝材料中锂含量得以提高，从而定义经补锂处理后所得的相应材料呈富锂状态，补锂处理前对应的材料为无锂或贫锂状态。相对而言，锂含量越多，材料的亲水性更强。

承上，本公开充分利用了普鲁士类材料在不同锂含量时表现的不同性质，使制备的正极材料在储存过程中保持表面疏水，避免了 Li_2O 与空气中的水分接触，并能够在制备成极片后，转化为亲水材料，保证正极材料在需要疏水性质的时候为疏水材料，需要亲水性质的时候为亲水材料，实现了疏水和亲水之间可控的转化。

本申请的补锂处理采用电化学补锂方式进行。

在一些实施方式中，补锂处理可包括：将具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料制成极片，再将极片与含锂金属材料在隔膜隔开的

条件下,于电解液中进行电化学反应。

极片的制备可包括:将具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料与导电剂、粘结剂以及溶剂制成浆料,将浆料涂覆于集流体上,干燥。

其中,具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料与导电剂、粘结剂以及溶剂的质量比可以为 90-95:2-8:2-8:40-50,如 92:4:4:45 或 90:5:5:45 等。

导电剂例如可包括乙炔黑、炭黑、碳纳米管、科琴黑和碳纤维中的至少一种。粘结剂例如可包括聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯中的至少一种。溶剂例如可包括 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基亚砷和四氢呋喃中的至少一种。

集流体例如可包括铝箔、铜箔、钛网、钛片、碳布和碳纸中的至少一种。

在一些实施方式中,极片制备过程中的干燥温度可以为 60℃-80℃,如 60℃、65℃、70℃、75℃或 80℃等,也可以为 60℃-80℃范围内的其它任意值。干燥时间可以为 3h-12h,如 3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h 或 12h 等,也可以为 3h-12h 范围内的其它任意值。

本公开中,含锂金属材料可以为含锂的金属片,例如可以为锂金属片。

隔膜例如可以包括聚乙烯隔膜或聚丙烯隔膜。

电解液包括锂盐电解质和非水溶剂。其中,锂盐电解质例如可包括六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、氯化锂、溴化锂和氯铝酸锂中的至少一种。非水溶剂可包括链状酸酯、环状酸酯、链状醚和环状醚中的至少一种,如可包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、二氧甲基甲烷和四氢呋喃中的至少一种。

示例性地,电解液中,锂盐电解质的浓度可以为 1mol/L-5mol/L,如 1mol/L、1.5 mol/L、2 mol/L、2.5 mol/L、3 mol/L、3.5 mol/L、4 mol/L、4.5 mol/L 或 5 mol/L 等,也可以为 1mol/L-5mol/L 范围内的其它任意值。

补锂处理过程中的电压可以为 0.3V-1V,如 0.3V、0.4 V、0.5 V、0.6 V、

0.7 V、0.8 V、0.9 V 或 1 V 等，也可以为 0.3V-1V 范围内的其它任意值。

补锂时间可根据需要进行设置，在一些实施方式中，补锂过程中电流降低至 0.2mA 时停止补锂。

进一步地，本公开还提供了一种电池，其含有上述改性高镍三元正极材料。除此以外，电池还含有负极极片和隔膜等。

以下结合实施例对本公开的特征和性能作进一步的详细描述。

实施例 1

本实施例提供一种改性高镍三元正极材料，请参照图 1，其经以下方法制备得到：

S1：高镍正极材料的制备。

将氯化镍、氯化钴和氯化锰按照 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 中的配比（镍、钴和锰的摩尔比为 0.8:0.1:0.1）与水混合，得到混合金属可溶性盐溶液。该混合金属可溶性盐溶液中金属离子的总浓度为 2mol/L。将混合金属可溶性盐溶液与氨水（氨水质量浓度为 25%）、NaOH 水溶液（NaOH 水溶液中 NaOH 的浓度为 5mol/L）混合，在氮气氛围下，于 pH 值为 12.5、温度为 55℃ 的条件下共沉淀反应 3h，得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 高镍三元材料前驱体。

将所得的高镍三元材料前驱体与氢氧化锂，按氢氧化锂中锂元素与前驱体中金属元素的摩尔比为 1.02:1 进行混合，在氮气气氛下 700℃ 烧结 8h，得到高镍三元正极材料。

S2：于高镍三元正极材料的表面包覆贫锂的普鲁士蓝材料。

将 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与乙醇按质量比为 20:100 进行混合，得到贫锂的普鲁士蓝材料的分散液。

按贫锂的普鲁士蓝材料的用量为高镍三元正极材料的 7wt%，将贫锂的普鲁士蓝材料的分散液采用喷雾包覆（喷雾时间为 1h）的方式包覆于 S1 所得的高镍三元正极材料的表面，然后再在 180℃ 的条件下干燥 3h，得到贫锂的普鲁士蓝包覆的高镍三元正极材料。

S3: 制备极片。

将 S2 所得的贫锂的普鲁士蓝包覆的高镍正极材料与乙炔黑、聚偏氟乙烯和 N-甲基吡咯烷酮按质量比为 92:4:4:45 混合, 得到浆料。将该浆料涂覆于铝箔上, 于 60℃ 的条件下干燥 8h, 得到极片。

S4: 电化学补锂。

将 S3 所得的极片与锂金属片置于电解液(六氟磷酸锂的碳酸二甲酯溶液, 电解液中六氟磷酸锂的浓度为 3mol/L) 中, 极片与锂金属片以聚丙烯隔膜隔开, 将极片与电源的正极相连, 锂金属片与电源的负极相连, 接通电源, 于 0.5V 的条件下进行补锂, 直至电流降低至 0.2mA 时停止补锂。将补锂后的极片洗涤干燥后保存。

上述补锂过程中, 包覆层的材料由贫锂转变为富锂状态, 相应的化学方程式可参照: $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

实施例 2

本实施例与实施例 1 的区别仅在于: 将 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等量替换为 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 。

该实施例中改性高镍三元正极材料的制备流程图如图 2 所示, 在补锂过程中, 包覆层的材料由无锂转变为富锂状态, 相应的化学方程式可参照: $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6 + \text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

实施例 3

本实施例与实施例 1 的区别仅在于: 将 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等量替换为 $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 。

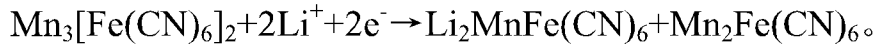
该实施例中改性高镍三元正极材料的制备流程图如图 3 所示, 在补锂过程中, 包覆层的材料由无锂转变为富锂状态, 相应的化学方程式可参照: $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6 + \text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

实施例 4

本实施例与实施例 1 的区别仅在于: 将 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等量替换为

$\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 。

该实施例中改性高镍三元正极材料的制备流程图如图 4 所示，在补锂过程中，包覆层的材料由无锂转变为富锂状态，相应的化学方程式可参照：



实施例 5

本实施例提供一种改性高镍三元正极材料，其经以下方法制备得到：

S1：高镍正极材料的制备。

将氯化镍、氯化钴和氯化锰按照 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 中的配比（镍、钴和锰的摩尔比为 0.8:0.1:0.1）与水混合，得到混合金属可溶性盐溶液。该混合金属可溶性盐溶液中金属离子的总浓度为 1mol/L。将混合金属可溶性盐溶液与氨水（氨水质量浓度为 20%）、NaOH 水溶液（NaOH 水溶液中 NaOH 的浓度为 3mol/L）混合，在氮气氛围下，于 pH 值为 11、温度为 40℃ 的条件下共沉淀反应 5h，得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 高镍三元材料前驱体。

将所得的高镍三元材料前驱体与氢氧化锂，按氢氧化锂中锂元素与前驱体中金属元素的摩尔比为 1.01:1 进行混合，在氮气气氛下 650℃ 烧结 10h，得到高镍三元正极材料。

S2：于高镍三元正极材料的表面包覆贫锂的普鲁士蓝材料。

将 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与乙醇按质量比为 5:100 进行混合，得到贫锂的普鲁士蓝材料的分散液。

按贫锂的普鲁士蓝材料的用量为高镍三元正极材料的 5wt%，将贫锂的普鲁士蓝材料的分散液采用喷雾包覆（喷雾时间为 1.5h）的方式包覆于 S1 所得的高镍三元正极材料的表面，然后再在 100℃ 的条件下干燥 5h，得到贫锂的普鲁士蓝包覆的高镍三元正极材料。

S3：制备极片。

将 S2 所得的贫锂的普鲁士蓝包覆的高镍正极材料与炭黑、聚四氟乙烯和二甲基甲酰胺按质量比为 90:2:8:40 混合，得到浆料。将该浆料涂覆于碳布上，

于 70℃ 的条件下干燥 12h，得到极片。

S4：电化学补锂。

将 S3 所得的极片与锂金属片置于电解液（高氯酸锂的碳酸二乙酯溶液，电解液中高氯酸锂的浓度为 1mol/L）中，极片与锂金属片以聚乙烯隔膜隔开，将极片与电源的正极相连，锂金属片与电源的负极相连，接通电源，于 0.3V 的条件下进行补锂，直至电流降低至 0.2mA 时停止补锂。将补锂后的极片洗涤干燥后保存。

实施例 6

本实施例提供一种改性高镍三元正极材料，其经以下方法制备得到：

S1：高镍正极材料的制备。

将氯化镍、氯化钴和氯化锰按照 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 中的配比（镍、钴和锰的摩尔比为 0.8:0.1:0.1）与水混合，得到混合金属可溶性盐溶液。该混合金属可溶性盐溶液中金属离子的总浓度为 3mol/L。将混合金属可溶性盐溶液与氨水（氨水质量浓度为 30%）、KOH 水溶液（KOH 水溶液中 KOH 的浓度为 8mol/L）混合，在氮气氛围下，于 pH 值为 13、温度为 60℃ 的条件下共沉淀反应 2h，得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 高镍三元材料前驱体。

将所得的高镍三元材料前驱体与氢氧化锂，按氢氧化锂中锂元素与前驱体中金属元素的摩尔比为 1.05:1 进行混合，在氮气气氛下 800℃ 烧结 5h，得到高镍三元正极材料。

S2：于高镍三元正极材料的表面包覆贫锂的普鲁士蓝材料。

将 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与乙醇按质量比为 25:100 进行混合，得到贫锂的普鲁士蓝材料的分散液。

按贫锂的普鲁士蓝材料的用量为高镍三元正极材料的 10wt%，将贫锂的普鲁士蓝材料的分散液采用喷雾包覆（喷雾时间为 0.5h）的方式包覆于 S1 所得的高镍三元正极材料的表面，然后再在 200℃ 的条件下干燥 3h，得到贫锂的普鲁士蓝包覆的高镍三元正极材料。

S3: 制备极片。

将 S2 所得的贫锂的普鲁士蓝包覆的高镍正极材料与碳纤维、聚偏氟乙烯和二乙基甲酰胺按质量比为 95:3:2:50 混合, 得到浆料。将该浆料涂覆于钛网上, 于 80℃ 的条件下干燥 3h, 得到极片。

S4: 电化学补锂。

将 S3 所得的极片与锂金属片置于电解液 (氯化锂的碳酸乙烯酯溶液, 电解液中氯化锂的浓度为 5mol/L) 中, 极片与锂金属片以聚丙烯隔膜隔开, 将极片与电源的正极相连, 锂金属片与电源的负极相连, 接通电源, 于 1V 的条件下进行补锂, 直至电流降低至 0.2mA 时停止补锂。将补锂后的极片洗涤干燥后保存。

实施例 7

本实施例与实施例 1 的区别仅在于: 高镍三元正极材料前驱体为 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

实施例 8

本实施例与实施例 1 的区别仅在于: 高镍三元正极材料前驱体为 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 。

对比例 1

本对比例与实施例 1 的区别仅在于: 于高镍三元正极材料的表面直接包覆 $\text{Li}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 并不再进行补锂处理。

对比例 2

本对比例与实施例 1 的区别仅在于: 无 S3 和 S4 步骤。

也即, 该对比例为实施例 1 中 S2 得到的普鲁士蓝包覆的高镍三元正极材料。

对比例 3

本对比例与实施例 1 的区别仅在于: 以疏水的碳纳米管代替 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

对比例 4

本对比例与实施例 1 的区别仅在于：以亲水的锰酸锂代替 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

对比例 5

本对比例与实施例 2 的区别仅在于：无 S3 和 S4 步骤。

试验例

以金属锂片为对电极，Celgard 2400 为隔膜，1mol/L 的 LiPF_6 的碳酸乙烯酯-碳酸二甲酯-碳酸甲乙酯混合溶液（碳酸乙烯酯-碳酸二甲酯-碳酸甲乙酯的体积比为 1:1:1）为电解液，将实施例 1-8 以及对比例 1-5 的改性高镍三元正极材料分别组装成电池，将所得的电池在 2.8-4.3V 下进行电化学性能测试，其结果如表 1 所示。

表 1 电化学性能测试结果

	0.2C 倍率下的放电克容量 (mAh/g)	1C 放电倍率下 100 次循环容量保持率 (%)
实施例 1	197.81	91.89
实施例 2	196.52	92.31
实施例 3	196.35	92.35
实施例 4	196.76	92.29
实施例 5	198.35	91.93
实施例 6	198.62	92.02
实施例 7	203.54	91.85
实施例 8	208.12	91.80
对比例 1	193.54	89.04
对比例 2	187.36	89.33
对比例 3	188.75	89.43
对比例 4	193.88	87.26

对比例 5	187.44	89.37
-------	--------	-------

由表 1 可以看出,本公开实施例提供的改性高镍三元正极材料在制备成电池后,能够使电池具有较高的放电克容量以及循环容量保持率。此外,通过对比实施例 1 和对比例 3 可知,采用缺乏锂的疏水性材料对高镍三元正极材料进行包覆,会导致克容量的明显降低。综上所述,本公开提供的改性高镍三元正极材料的表面残碱含量低,克容量较高。该改性高镍三元正极材料的制备方法简单,易操作,可工业化推广。含有上述改性高镍三元正极材料的电池能够具有较高的电化学性能。

工业实用性

本公开所提供的改性高镍三元正极材料具有较低的表面残碱含量和较高的克容量。其制备方法简单,易操作,可工业化推广。含有上述改性高镍三元正极材料的电池能够具有较高的电化学性能,可用于汽车等领域。

权利要求书

1.一种改性高镍三元正极材料，其特征在于，所述改性高镍三元正极材料由无锂或贫锂的普鲁士蓝材料对高镍三元正极材料进行包覆后，于电解液中再对包覆层进行补锂处理而得。

2.根据权利要求1所述的改性高镍三元正极材料，其特征在于，所述无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分子式为 $\text{Li}_x\text{M}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ ， $x \leq 1$ ， $1 \leq y \leq 3$ ， $1 \leq z \leq 2$ ，M 为过渡金属。

3.根据权利要求2所述的改性高镍三元正极材料，其特征在于，M 包括 Ni、Co 或 Mn。

4.根据权利要求2或3所述的改性高镍三元正极材料，其特征在于，所述无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包括 $\text{LiFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、 $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 和 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 中的至少一种。

5.根据权利要求1-4任一项所述的改性高镍三元正极材料，其特征在于，所述无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的质量为所述高镍三元正极材料的 5%-10%。

6.如权利要求1-5任一项所述的改性高镍三元正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将无锂或贫锂的普鲁士蓝材料对高镍三元正极材料的表面进行包覆，得到无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层；对所述无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层进行补锂处理，得到富锂普鲁士蓝材料包覆层。

7.根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的制备包括：将无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分散液通过喷雾包覆方式包覆于所述高镍三元正极材料的表面，干燥。

8.根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，所述无锂或贫锂的普鲁士蓝材料的分散液中含有分散溶剂以及无锂或贫锂的普鲁士蓝材料；

所述分散溶剂的沸点为 50°C - 150°C 。

9.根据权利要求7-8任一项所述的制备方法，其特征在于，喷雾包覆的时间为 0.5h-1.5h。

10.根据权利要求 7-9 任一项所述的制备方法，其特征在于，干燥温度为 100℃-200℃，和/或，干燥时间为 3h-5h。

11.根据权利要求 6-10 任一项所述的制备方法，其特征在于，补锂处理采用电化学补锂方式进行。

12.根据权利要求 11 所述的制备方法，其特征在于，补锂处理包括：将具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料制成极片，再将所述极片与含锂金属材料在隔膜隔开的条件下，于电解液中进行电化学反应。

13.根据权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，极片的制备包括：将具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料与导电剂、粘结剂以及溶剂制成浆料，将所述浆料涂覆于集流体上，干燥。

14.根据权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，极片的制备条件包括以下特征中的至少一种：

特征一：具有无锂或贫锂的普鲁士蓝材料包覆层的高镍三元正极材料与所述导电剂、所述粘结剂以及所述溶剂的质量比为 90-95:2-8:2-8:40-50；

特征二：所述导电剂包括乙炔黑、炭黑、碳纳米管、科琴黑和碳纤维中的至少一种；

特征三：所述粘结剂包括聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯中的至少一种；

特征四：所述溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基亚砷和四氢呋喃中的至少一种；

特征五：所述集流体包括铝箔、钛网、钛片、碳布和碳纸中的至少一种；

特征六：干燥温度为 60℃-80℃；

特征七：干燥时间为 3h-12h。

15.根据权利要求 12-14 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述电解液包括锂盐电解质和非水溶剂。

16.根据权利要求 15 所述的制备方法，其特征在于，所述锂盐电解质包括六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、氯化锂、溴化锂和氯铝酸锂中的至少一

种。

17.根据权利要求 15 或 16 所述的制备方法，其特征在于，所述非水溶剂包括链状酸酯、环状酸酯、链状醚和环状醚中的至少一种。

18.根据权利要求 17 所述的制备方法，其特征在于，所述非水溶剂包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、二氧甲基甲烷和四氢呋喃中的至少一种。

19.根据权利要求 15-18 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述电解液中，所述锂盐电解质的浓度为 1mol/L-5mol/L。

20.根据权利要求 12-19 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述隔膜包括聚乙烯隔膜或聚丙烯隔膜。

21.根据权利要求 12-20 任一项所述的制备方法，其特征在于，补锂处理过程中的电压为 0.3V-1V。

22.根据权利要求 6-21 任一项所述的制备方法，其特征在于，所述高镍三元正极材料的制备包括：将高镍三元正极材料前驱体与锂源的混合物进行烧结。

23.根据权利要求 22 所述的制备方法，其特征在于，所述高镍三元正极材料的制备条件包括以下特征中的至少一种：

特征一：所述高镍三元正极材料前驱体的分子式为 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ ， $a+b+c=1$ ， $0.8 \leq a < 1$ ， $0 < b \leq 0.1$ ， $0 < c \leq 0.1$ ；

特征二：所述锂源为氢氧化锂；

特征三：所述锂源中锂元素与所述高镍三元正极材料前驱体中金属元素的摩尔比为 1.01:1-1.05:1；

特征四：烧结于氧气气氛下进行；

特征五：烧结温度为 650℃-1200℃；

特征六：烧结时间为 5h-12h。

24.根据权利要求 22 所述的制备方法，其特征在于，所述高镍三元正极材料前驱体的制备包括：将含镍、钴、锰的混合金属可溶性盐溶液与络合剂以及

沉淀剂进行共沉淀反应。

25.根据权利要求 24 所述的制备方法，其特征在于，所述高镍三元正极材料前驱体的制备条件包括以下特征中的至少一种：

特征一：所述混合金属可溶性盐溶液包括混合金属的氯化盐溶液、混合金属的硫酸盐溶液、混合金属的硝酸盐溶液、混合金属的醋酸盐溶液或混合金属的草酸盐溶液；

特征二：所述混合金属可溶性盐溶液中金属离子的总浓度为 1mol/L-3mol/L；

特征三：所述络合剂包括氨水；

特征四：所述沉淀剂包括强碱溶液；

特征五：共沉淀反应在 pH 值为 11-13 的条件下进行；

特征六：共沉淀反应的温度为 40℃-60℃；

特征七：共沉淀反应的时间为 2h-5h；

特征八：共沉淀反应于保护气氛条件下进行。

26.根据权利要求 25 所述的制备方法，其特征在于，所述强碱溶液包括氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液中的至少一种。

27.根据权利要求 25 或 26 所述的制备方法，其特征在于，所述强碱溶液中强碱的浓度为 3mol/L-8mol/L。

28.一种电池，其特征在于，所述电池含有权利要求 1-5 任一项所述的改性高镍三元正极材料。

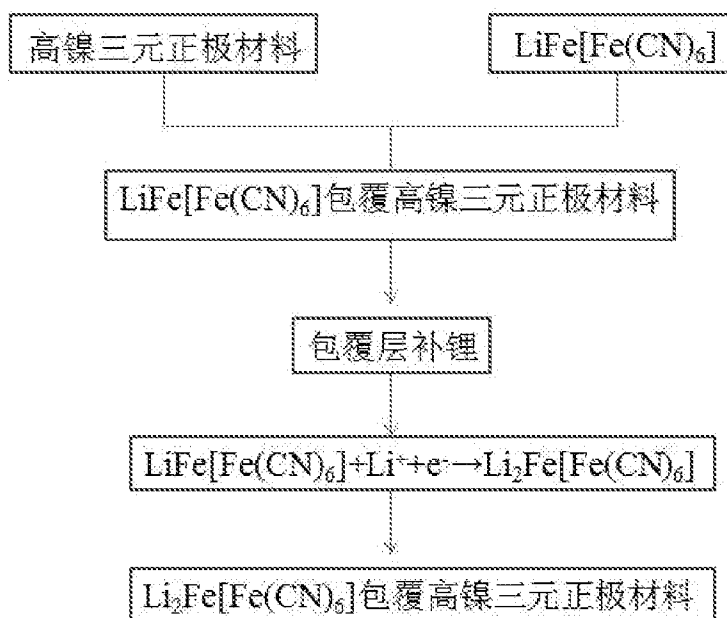


图 1

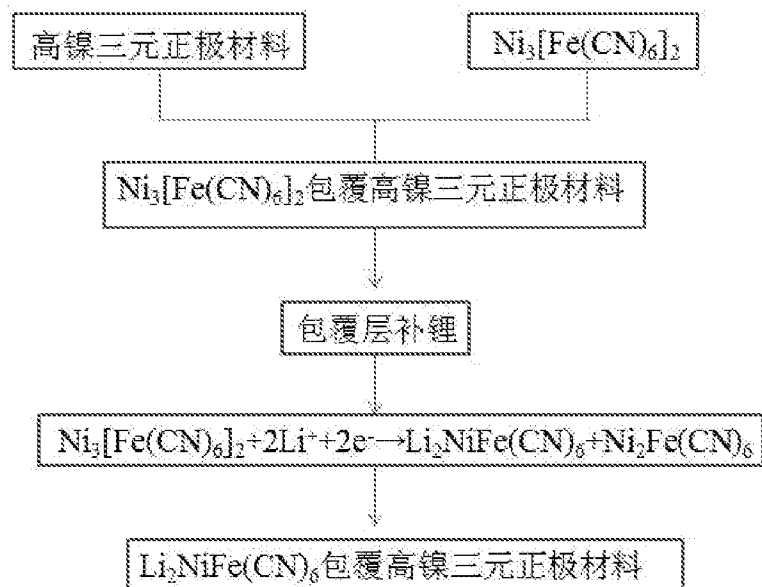


图 2

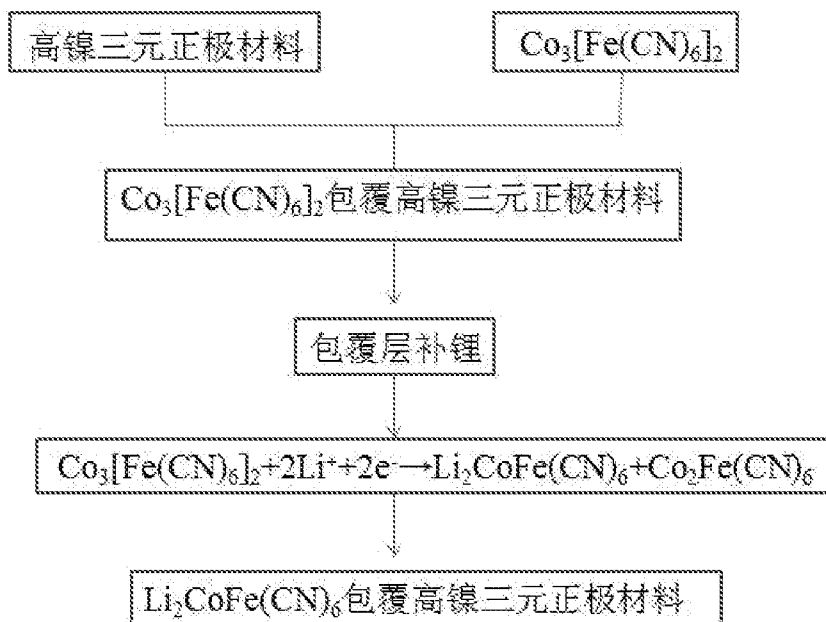


图 3

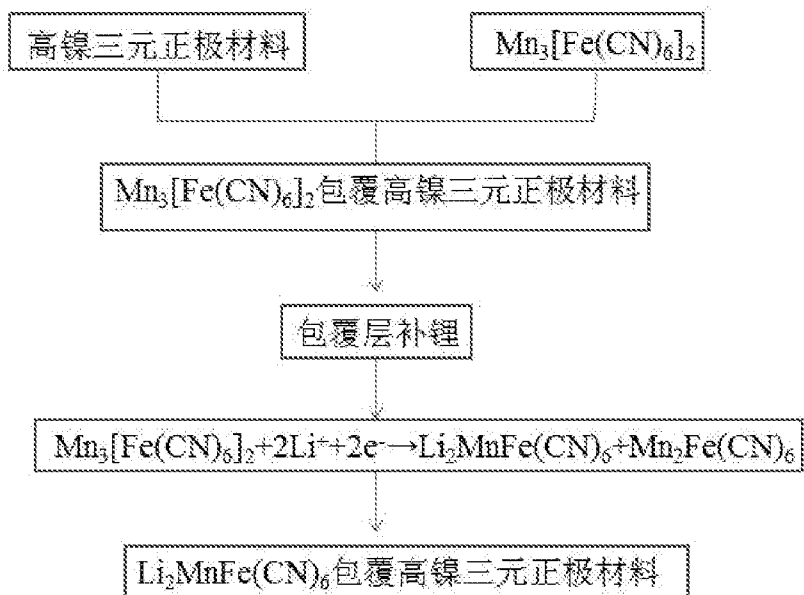


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/52(2010.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN; CNABS; CNTXT; WOTXT; EPTXT; USTXT; CNKI; IEEE: 高镍, 三元, 普鲁士蓝, 无锂, 贫锂, 少锂, 富锂, 补锂, 包覆, 涂层, 包裹, 核, 壳, nickel, ternary, prussian 1w blue, lithium, rich, complementary, coat+, wrap+, core, shell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 107452948 A (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO., LTD., CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 08 December 2017 (2017-12-08) description, paragraphs 4-24, 30-36 and 72	1-28
Y	CN 112952185 A (EVE ENERGY CO., LTD. et al.) 11 June 2021 (2021-06-11) description, paragraphs 8-59	1-28
A	CN 107069006 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 18 August 2017 (2017-08-18) entire document	1-28
A	CN 112635756 A (CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 09 April 2021 (2021-04-09) entire document	1-28
A	JP 2021105140 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 26 July 2021 (2021-07-26) entire document	1-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 December 2023

Date of mailing of the international search report

25 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/098257

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	107452948	A	08 December 2017	None	
CN	112952185	A	11 June 2021	None	
CN	107069006	A	18 August 2017	None	
CN	112635756	A	09 April 2021	None	
JP	2021105140	A	26 July 2021	JP 6987833 B2	05 January 2022

A. 主题的分类		
H01M4/36(2006.01)i; H01M4/52(2010.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC:H01M		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
VEN;CNABS;CNTXT;WOTXT;EPTXT;USTXT;CNKI;IEEE: 高镍, 三元, 普鲁士蓝, 无锂, 贫锂, 少锂, 富锂, 补锂, 包覆, 涂层, 包裹, 核, 壳, nickel, ternary, prussian 1w blue, lithium, rich, complementary, coat+, wrap+, core, shell		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 107452948 A (中国科学院成都有机化学有限公司) 2017年12月8日 (2017 - 12 - 08) 说明书第4-24,30-36,72段	1-28
Y	CN 112952185 A (湖北亿纬动力有限公司 等) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第8-59段	1-28
A	CN 107069006 A (北京理工大学) 2017年8月18日 (2017 - 08 - 18) 全文	1-28
A	CN 112635756 A (国联汽车动力电池研究院有限责任公司) 2021年4月9日 (2021 - 04 - 09) 全文	1-28
A	JP 2021105140 A (IND. TECHNOLOGY RES. INST.) 2021年7月26日 (2021 - 07 - 26) 全文	1-28
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。		
☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期	
2023年12月6日	2023年12月25日	
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员	
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	曹鹏	
	电话号码 (+86) 010-53961289	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/098257

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107452948	A	2017年12月8日	无	
CN	112952185	A	2021年6月11日	无	
CN	107069006	A	2017年8月18日	无	
CN	112635756	A	2021年4月9日	无	
JP	2021105140	A	2021年7月26日	JP 6987833 B2	2022年1月5日